Über die Zusammensetzung des schwefelsauren Cadmiumoxydes.

Von Karl Ritter v. Hauer,
Vorstand des Laboratoriums der k. k. geolog. Reichsanstalt.

Die chemische Constitution des schwefelsauren Cadmiumoxydes, welches erhalten wird, wenn man eine nicht überschüssige Säure enthaltende Lösung durch Abdampfen und Erkaltenlassen zur Krystallisation bringt, ist zuerst von Stromayer, dem Entdecker dieses Metalles, untersucht worden [1]). Es ist dies die gewöhnliche Form, welche zumeist erhalten wird, und unter Bedingungen entsteht, bei welchen sich die unter dem Namen der Vitriole bekannten Verbindungen der Schwefelsäure mit Metalloxyden von der Form RO bilden. Stromayer fand, dass 100 Theile wasserfreies Salz 34.2653 Theile Krystallwasser aufnehmen, wonach 100 Theile des krystallisirten Hydrates 25·51 Procent Wasser enthalten. Gestützt auf die Ergebnisse dieser Analyse nahm man in dieser Verbindung 4 Äquivalente Wasser an und schrieb dafür die Formel:

$$CdO.SO_3 + 4HO$$

welche seit dem Jahre 1818, in welchem Stromayer seine Untersuchungen über das Cadmium publicirte, keine weitere Bestätigung erhielt. Krystallographisch ist das Salz von Rammelsberg untersucht worden [2]), welcher zeigte, dass dasselbe nicht, wie man früher vermuthet hatte, mit dem Zinkvitriol isomorph sei. Da das schwefelsaure Calmiumoxyd gleich allen übrigen zur Magnesiagruppe gehörigen Oxyden mit schwefelsaurem Ammoniak und Kali Doppelsalze bildet, die mit diesen isomorph sind und 6 Äquivalente Wasser enthalten, so hat Otto in seinem Lehrbuche die Vermuthung ausgesprochen, dass wohl auch ein Hydrat des schwefelsauren Cadmium-

---

[1]) Schweigger's Journal, Bd. 22, S. 369.

[2]) Sein Handbuch der krystallographischen Chemie. Berlin 1855, S. 104.

oxydes existiren dürfte, welches eine den Vitriolen analoge Menge Wasser enthalten müsse.

In der Absicht zu erfahren, ob die Darstellung eines solchen Salzes wirklich möglich, habe ich die Hydrate des schwefelsauren Cadmiumoxydes, wie sie bei verschiedenen Darstellungsweisen erhalten werden, einer genauen Untersuchung unterzogen, doch gelang es mir nicht, die Vermuthung von Graham zu bestätigen. Ich fand bei dieser Gelegenheit, dass aber auch ein Hydrat mit 4 Äquivalenten Wasser, wie es Stromayer beschrieb, nicht darstellbar sei [1]. Eine Reihe von Analysen ergab die Menge des Wassers zu 18·86 bis 19·05 Procent, wonach ich die Formel:

$$3\,CdO.SO_3 + 8HO$$

aufstellte, welche 18·75 Procente Wasser erfordert.

Bald darauf untersuchte Rammelsberg dieselbe Verbindung [2] und fand 19·03 bis 19·27 Procent Wasser. Auf dieses Ergebniss gestützt nahm er an, das Salz enthalte 3 Äquivalente Wasser und sei nach der Formel:

$$CdO.SO_3 + 3HO$$

zusammengesetzt. Diese Formel erfordert indessen 20·64 Procente, was um 1·37 bis 1·61 Procent von der gefundenen Menge differirt.

Aus den interessanten Untersuchungen von Marignac über das Didym geht hervor, dass auch das Oxyd dieses Metalles mit Schwefelsäure ein Hydrat bildet, welches bezüglich seiner Krystallgestalt und Zusammensetzung mit der angeführten Cadmiumverbindung analog ist. Er berechnete aus seinen Analysen anfänglich dafür die Formel:

$$DiO.SO_3 + 3HO.$$

Spätere genauere Versuche veranlassten ihn aber die Formel:

$$3\,DiO.SO_3 + 8HO$$

aufzustellen. Rammelsberg, der die bemerkenswerthe Thatsache hervorhob, dass unter allen schwefelsauren Salzen diese beiden einzigen eine so eigenthümliche Zusammensetzung haben, und unter einander isomorph sind, hielt nun ebenfalls die Formel mit 8 Äqui-

---

[1] Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften, Jännerheft 1855, S. 25.

[2] Poggendorff's Annalen 1855, S. 54.

valent Wasser, die er früher als unwahrscheinlich verworfen hatte, für möglich [1]).

Um bezüglich des Cadmiumoxydes hierüber unzweifelhafte Gewissheit zu erlangen, habe ich in dem schwefelsauren Salz neuerdings die Menge des Wassers möglichst genau bestimmt. Ich war dazu um so mehr veranlasst, als auch über die Luftbeständigkeit dieser Krystalle verschiedene Erfahrungen bekannt gemacht wurden. So gibt Stromayer an, dass sie leicht verwittern, während Meissner sie luftbeständig fand [2]). Ich selbst habe zu wiederholten Malen Krystalle erhalten, die auch nach Monate langem Liegen an der Luft keine Veränderung erlitten, bald solche die sehr rasch verwitterten. Es konnte sonach vermuthet werden, dass die früheren Versuche theilweise mit unreinem Material waren angestellt worden. Ein kleiner Gehalt an schwefelsaurem Zinkoxyd konnte namentlich das Verwittern der Krystalle verursacht haben, und auch den Wassergehalt zu hoch haben finden lassen. Ich verwendete daher eine besondere Sorgfalt darauf, ein vollkommen reines schwefelsaures Cadmiumoxyd zur Bestimmung des Wassergehaltes darzustellen. Um dasselbe von Zinkoxyd, seiner hauptsächlichsten Vereinigung, absolut frei zu erhalten, wählte ich ein Verfahren, welches umständlich war, von dem sich aber erwarten liess, den beabsichtigten Zweck vollständig zu erreichen. Es wurde zu diesem Behufe ein durch Glühen von kohlensaurem Cadmiumoxyd erhaltenes Oxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Das erstere war durch Lösen des im Handel vorkommenden Metalles in Salpetersäure, Fällen mit sehr überschüssigem kohlensauren Ammoniak und vollständiges Auswaschen erhalten worden. Die salzsaure Lösung wurde mit einer äquivalenten Menge von Chlorbaryum, welches durch wiederholte Krystallisationen gereinigt worden war, versetzt und zur Krystallisation abgedampft. Da diese beiden Chloride ein leicht krystallisirbares Doppelchlorid geben, während die Chloride von Zink und Baryum keine chemische Verbindung eingehen [3]), so war zu erwarten, durch mehrmaliges Umkrystallisiren ein gewiss auch von den letzten Spuren Zinkoxyd, die ihm allenfalls

[1]) Sein Handbuch der krystallographischen Chemie. Supplement.

[2]) Gilbert's Journal, Bd. 58, S. 99.

[3]) Es ist bekanntlich keine krystallisirbare Verbindung des Chlorids von Zink und Baryum dargestellt worden. In dieser Hinsicht angestellte Versuche überzeugten mich, dass auch keine darstellbar sei.

noch anhaften konnten, absolut freies Cadmium zu erhalten. Die vollständige Trennung von Baryt unterlag natürlich keinen Schwierigkeiten. Die erhaltene Doppelverbindung der beiden Chlorsalze wurde nun viermal umkrystallisirt, durch Eindampfen und Erkaltenlassen, das letzte Mal aber durch freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure. Die so erhaltenen Krystalle wurden nun in ihrer Lösung durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, das Cadmiumchlorid durch kohlensaures Ammoniak gefällt, nach hinlänglichem Auswaschen geglüht, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und krystallisiren gelassen. Dieses Salz wurde endlich noch einmal umkrystallisirt durch freiwilliges Verdunstenlassen der erhaltenen Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur.

Diese Krystalle waren von seltener Schönheit, vollkommen durchsichtig und zeigten auch nach Wochen langem Liegenlassen an der Luft nicht die leiseste Spur einer Verwitterung.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden gewogene Mengen des lufttrockenen Salzes gradatim bis zum schwachen Glühen erhitzt und wieder gewogen.

I. 5·262 Gr. verloren 0·990 Gr. = 19·004 Procent Wasser,
II. 8·653 „ „ 1·636 „ = 18·906 „ „
III. 7·098 „ „ 1·340 „ = 18·878 „ „

Es stimmt dies mit den von mir früher gefundenen Werthen sehr nahe überein, so dass die adoptirte Formel:

$$3\,CdO.SO_3 + 8HO$$

wohl ausser allem Zweifel steht. Die Differenz zwischen der gefundenen und berechneten Menge des Wassers beträgt nämlich etwas über 0·1 Procent.